

MEH-PPV/TiO₂ 纳米管混合膜光伏特性的研究

李妍, 侯延冰*, 靳辉, 师全民, 王琰, 冯志慧

北京交通大学理学院光电子技术研究所, 北京 100044

* 联系人, E-mail: ybhoul@center.njtu.edu.cn

2007-12-17 收稿, 2008-03-13 接受

教育部跨世纪人才基金、教育部重点项目(编号: 105041)、国家自然科学基金(批准号: 90401006, 10434030, 90301004)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2003CB314707)和华南理工大学特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室资助项目

摘要 对基于[2-甲氧基-5-(2'-乙氧基-己氧基)聚对苯乙烯撑](MEH-PPV)/纳米 TiO₂ 混合材料制备的光电二极管的光伏特性进行了研究. 研究发现, 加入 TiO₂ 纳米管制备的器件具有高的开路电压和短路电流. 通过进一步优化 MEH-PPV:TiO₂ 纳米管器件的材料混合比例, 在 500 nm, 16.7 mW/cm² 的入射光照射下, 器件的短路电流达到了 9.27 μA/cm², 开路电压达到了 1.1 V, 功率转换效率相应地达到了 0.017%, 其中功率转换效率比没有掺杂的 MEH-PPV 器件提高了 10 倍.

关键词
复合太阳能电池
TiO₂ 纳米管
MEH-PPV

近年来, 聚合物与无机纳米材料复合结构在光电器件中的应用受到国内外的广泛关注^[1,2]. 一方面, 聚合物材料具有成本低、加工工艺简单、制成的光电器件可实现大面积可弯曲等优点. 同时, 聚合物分子可根据需要进行剪裁, 从而得到所需的能带间隙及离化势能. 但是, 一般聚合物只具有单载流子传输特性, 光生载流子产生效率低, 传输时极易复合损失, 这使得聚合物光伏器件的转换效率低下. 另一方面, 纳米尺寸的无机材料在光电应用中显示出的一些优良特性正逐渐引起人们的广泛关注, 如氧化锌(ZnO)^[3]、氧化钛(TiO₂)^[4]、硫化铜(CuS)^[5]在纳米聚合物器件中激子离化方面起到了极大的促进作用. 然而, 人们通常使用的纳米颗粒由于其不能形成完全的导带路径, 导致载流子尤其是电子的传输受到严重的阻碍^[6]. 这是影响纳米复合结构聚合物器件的短路电流和转换效率进一步提高的瓶颈. 而使用一维的纳米管在电子传输产生直接的导带路径上则优于纳米颗粒^[7]. Huynh等人^[8]研究了聚合物/CdSe体系太阳能电池的光伏特性, 发现使用CdSe纳米棒的复合器件比使用CdSe纳米颗粒的复合器件具有更好的光伏特性和更高的转换效率. 因此本文中我们采用

TiO₂ 纳米管(内径 10 nm, 外径 20 nm, 管长 100 nm)代替 TiO₂ 纳米颗粒制备复合器件, 探究其对聚合物电池光伏特性提高的作用.

1 实验

首先分别制备了 TiO₂ 纳米颗粒、纳米管复合聚合物器件, 以进行光伏特性的比较, 并将本组实验记为 D₁. 器件采用的结构为简单的 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:TiO₂/Al. 首先, 将 MEH-PPV 溶解于甲苯溶剂中(4 mg/mL), 并分别将 TiO₂ 纳米颗粒和纳米管分散在其中. 其次, 将所得溶液在超声仪器中超声 4~5 h 使之混合均匀, 以备旋涂薄膜时使用. 然后, 将 PEDOT:PSS 水溶液均匀甩涂于洁净的 ITO 玻璃上, 经烘干和聚合所得的 PEDOT:PSS 薄膜约为 20 nm. 随后用旋涂法得到 MEH-PPV/TiO₂ 纳米颗粒激活层, 厚度约为 100 nm. 最后, 将 Al 电极通过热蒸发方法沉积于激活层上. 器件的装置结构如图 1 所示. 电极面积通过掩膜板控制为 2 mm². 所有器件都在充满干燥氮气的手套箱中进行封装, 手套箱中的水氧含量均低于 5 × 10⁻⁶. 器件的电流-电压特性由 Keithley 2410 记录, 入射光从 ITO 侧照射.

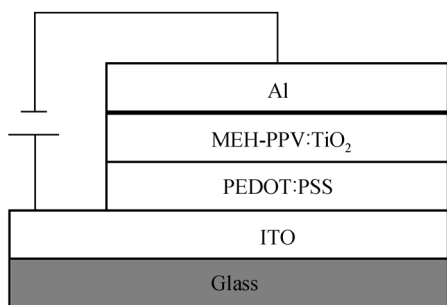


图1 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:TiO₂/Al 器件的装置结构图

2 数据分析

图2示出混合TiO₂纳米颗粒和纳米管与未混合的MEH-PPV器件的光电流-电压曲线. 表1则列出了各个器件的光伏性能参数, 包括短路电流(I_{sc})、开路电压(V_{oc})、填充因子(FF)和功率转换效率(η). 由表中数据可见, 加入TiO₂纳米材料的器件比单纯的MEH-PPV器件的光伏特性有了明显的提高. 说明由于TiO₂纳米材料的加入, 混合薄膜中的给体-受体(D-A)界面增大, 使得激子分离效率得到提高. 但是我们还发现, 混合TiO₂纳米管的器件比混合TiO₂纳米颗粒的器件光伏特性的提高更加显著. 这个结果可以归因于TiO₂纳米颗粒和纳米管具有不同的形貌. Huynh等人^[4]曾提出并证明了纳米颗粒由于具有不同的半径而具有不同的禁带宽度, 而禁带宽度的不同在混合型太阳能电池中会对电池的开路电压有很大

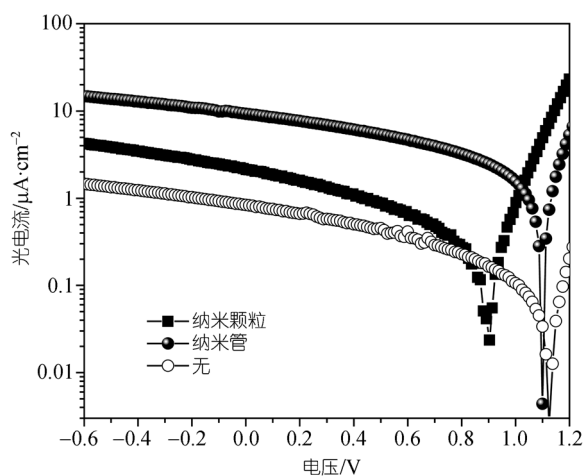


图2 MEH-PPV:TiO₂ 纳米颗粒复合器件、MEH-PPV:TiO₂ 纳米管复合器件与 MEH-PPV 单层器件电流-电压曲线的比较

表1 MEH-PPV:TiO₂ 纳米颗粒和纳米管不同复合层的光伏参数

	$I_{sc}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF	$\eta(\%)$
D_{1-0}	0.84	1.12	0.27	0.00152
D_{1-1} (纳米颗粒)	2.13	0.9	0.27	0.0031
D_{1-2} (纳米管)	9.27	1.1	0.28	0.017

的影响. Watt等人^[8]则在P3HT:TiO₂混合结构的太阳能电池中, 论证了由于TiO₂具有颗粒状和管状的不同结构而导致器件具有不同的电流-电压特性. 在纳米晶-聚合物混合异质结的太阳能电池中, 器件的开路电压不仅仅取决于电池两个电极的功函数差, 还取决于使用的聚合物和纳米材料的HUMO及LUMO能级的相对位置. 实验中我们采用的TiO₂具有颗粒状和管状的不同结构, 因而它们的HUMO和LUMO能级有所不同, 这就导致了基于不同形状的TiO₂纳米材料所制备的器件开路电压有所不同, 具体变化如图3所示. 而开路电压, 也就是内建电势, 是驱动自由载流子向相应电极运动的主要动力, 那么它的提高必然导致电荷收集效率的增强, 因此 I_{sc} 也会增大.

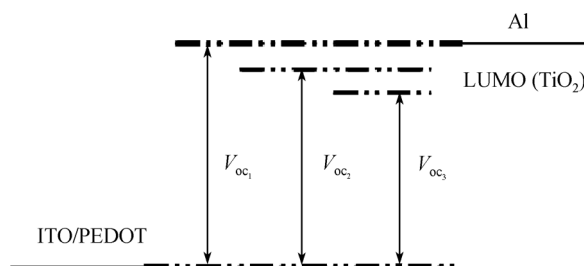


图3 具有不同TiO₂纳米结构的混合薄膜器件ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:TiO₂/Al 开路电压变化示意图

无机纳米材料不仅其形貌会对器件的光伏特性产生影响, 其在复合器件中的浓度也是影响光伏特性的重要因素. 因此我们制备了TiO₂纳米管与MEH-PPV不同混合比例的器件, 以求得到最好的光伏特性, 最大限度地提高转换效率. 本组实验记作 D_2 . 器件的暗电流-电压特性和亮电流-电压特性均由Keithley 2410记录, 入射光从ITO侧照射. 入射光由氙灯和单色仪系统提供, 采用的单色光入射波长为500 nm, 其光强为16.7 mW/cm². 器件光电流谱的测试系统由光谱仪、氙灯和Keithley 2410组成. 氙灯作

为光源, 通过光谱仪选择波长 400~700 nm 的入射光, 所得的光电流值由 Keithley 2410 记录. 光谱仪同步记录下氙灯的光强谱, 所得的光电流经过光强谱的修正得到同一光强下的光电流响应谱. 器件吸收谱的测量利采用 Shimazu 公司生产的 UV3101 吸收光谱仪进行.

图 4 示出了不同混合比例器件的电流-电压特性曲线(TiO_2 的浓度分别为 5%, 10%, 20%, 40%), 表 2 列出了器件的性能参数. 由表中数据可见, 随 TiO_2 纳米管混合浓度的增大, 器件的 I_{sc} 和 η 明显增大. 当 TiO_2 纳米管浓度为 20% 时, 器件的 η 为 0.017%, 是未混合 MEH-PPV 器件的 10 倍. 对于 η 的提高有多种因

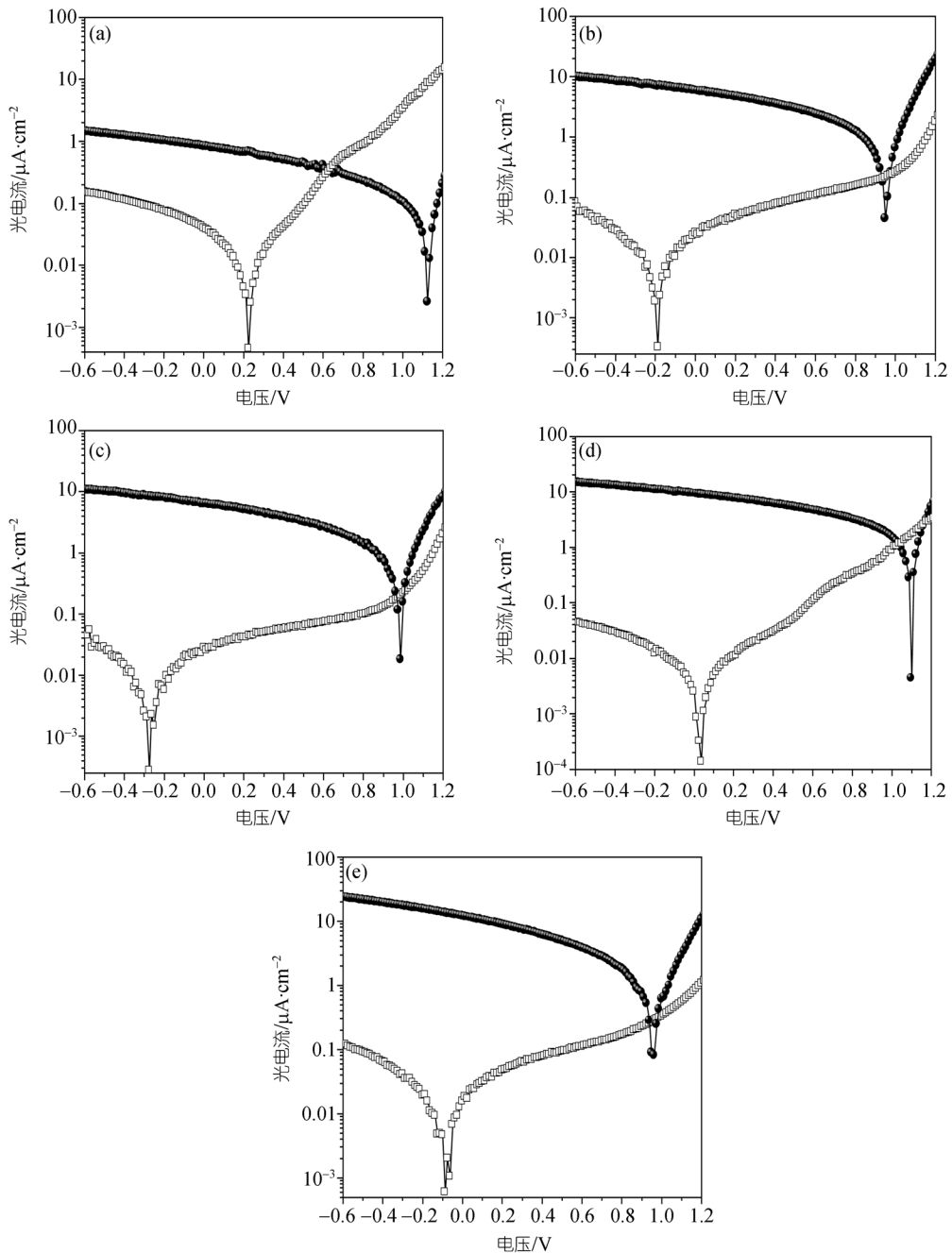


图 4 单层 MEH-PPV 器件与 4 种不同浓度 MEH-PPV: TiO_2 纳米管复合器件光伏特性的比较
 (a) 未加入 TiO_2 纳米材料的单层 MEH-PPV 光伏器件; (b)~(e) 分别加入 5%, 10%, 20%和 40% TiO_2 纳米管的光伏器件

表2 4种不同浓度 MEH-PPV:TiO₂ 纳米管复合器件与单层 MEH-PPV 器件的光伏参数^{a)}

	$I_{sc}/\mu A \cdot cm^{-2}$	V_{oc}/V	FF	$\eta(\%)$
D_{2-0}	0.84	1.12	0.27	0.00152
D_{2-1}	5.97	0.95	0.27	0.0092
D_{2-2}	6.35	0.99	0.27	0.0102
D_{2-3}	9.27	1.10	0.28	0.017
D_{2-4}	12.04	0.97	0.21	0.015

a) V_{oc} , 开路电压; I_{sc} , 短路电流; FF , 填充因子; η , 功率转换效率. 所用光源为 500 nm 氙灯, 光强为 16.7 mW/cm². D_{1-0} 为未加入 TiO₂ 纳米材料的单层 MEH-PPV 光伏器件, D_{2-0} 为未加入 TiO₂ 纳米颗粒的光伏器件, D_{2-1} , D_{2-2} , D_{2-3} 和 D_{2-4} 分别为加入 5%, 10%, 20% 和 40% TiO₂ 纳米管的光伏器件

素. 首先, Guo 等人^[9]把效率的提高归因于加入的纳米颗粒在薄膜中对入射光有反射作用, 提高了激活层对光的吸收. 但是我们通过对激活层吸收光谱的测量发现, TiO₂ 纳米管的加入对激活层光的吸收既没有增强也没有减弱(图 5), 也就是说 TiO₂ 纳米管的加入对器件中激子的产生不会有很大的影响. 其次, Watt 等人^[8]认为纳米晶的加入能够提高载流子(空穴)的迁移率, 加强载流子在膜中的传输, 因而提高器件的光生电流值. 但是我们通过测量复合薄膜中载流子的迁移率发现, 加入的 TiO₂ 纳米管并没有使载流子(空穴)的迁移率有很大的提高, 仅在浓度为 20% 时器件中发现载流子的迁移率有所提高. 因此, 我们所得到的器件光伏特性的提高不能归因于 TiO₂ 纳米管的加入提高了载流子的迁移率. 但是, 我们可以把光伏特性的提高归因于 TiO₂ 纳米管的加入有效地加强了器件中激子的分离效率. Lin 等人^[10]就曾用光致发光的方法证明了在混合器件中电荷分离态的存在.

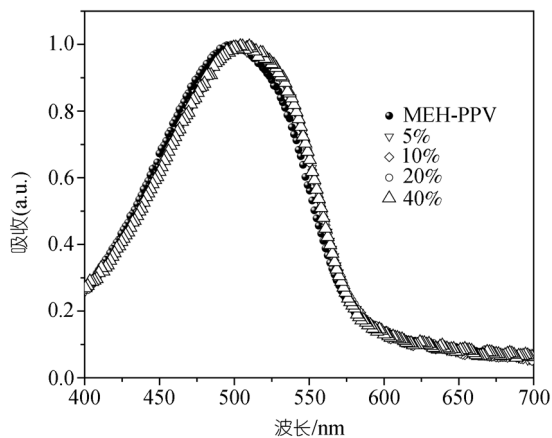


图5 不同浓度器件光吸收光谱

由于我们采用的入射光源为 500 nm 的单色光, 在激活层中主要是 MEH-PPV 对光有吸收, 在 MEH-PPV 中将产生光生激子(绑定的电子空穴对), 还因为 TiO₂ 纳米管的 LUMO 能级比 MEH-PPV 的 LUMO 能级低(图 6), 所以在 MEH-PPV 与 TiO₂ 纳米管形成的界面处将会有电子从 MEH-PPV 的 LUMO 能级向 TiO₂ 纳米管的 LUMO 能级中传输, 而空穴将留在 MEH-PPV 的 HOMO 能级中, 这样就完成了激子的有效分离, 使空穴和电子在不同的材料中各自传输, 同时也降低了空穴和电子在一种材料中传输时的复合几率, 使得在器件中有更多的光生激子贡献于光电流.

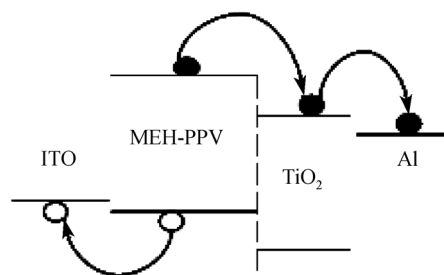


图6 激子在 MEH-PPV:TiO₂ 纳米管界面分离示意图

当提高激活层中的 TiO₂ 纳米管的混合比例时, 膜中的 MEH-PPV 与 TiO₂ 纳米管形成的激子分离界面就会增多, 激子的分离效率就会得到加强, 产生的载流子数目就会增加, 器件的光生电流和转换效率相应地增大. 但是当 TiO₂ 的浓度过高时, 大量的 TiO₂ 会在溶液中团聚, 这样形成的薄膜会在局部影响电子和空穴的传输, 进而会严重地影响到器件的填充因子 FF . 如表 2 中 D_{2-4} 器件的填充因子明显下降, 这就导致了即使其短路电流最高, 却没有得到最大的转换效率.

另外, 我们将 TiO₂ 纳米管混合到聚合物 MEH-PPV 中是希望提高电子传输的导带路径以改善载流子的传输特性, 光电流响应是研究薄膜载流子传输特性的有力工具之一. 图 7 所示为单纯的 MEH-PPV 器件与 4 种不同浓度比例(5%, 10%, 20% 和 40%)的 TiO₂:MEH-PPV 器件的短路光电流谱. 由图可见, TiO₂ 纳米管的掺入提高了聚合物器件的光电流响应, 而且随着 TiO₂ 混合浓度的增加, 器件的光电流响应也增强. 我们知道, 聚合物 MEH-PPV 是一种空穴传输型材料, 它的电子迁移率约为 $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 远远低于它的空穴迁移率($10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)^[11]. 两种载流子在聚合物中迁移率的不平衡, 大大影响了单层未掺杂

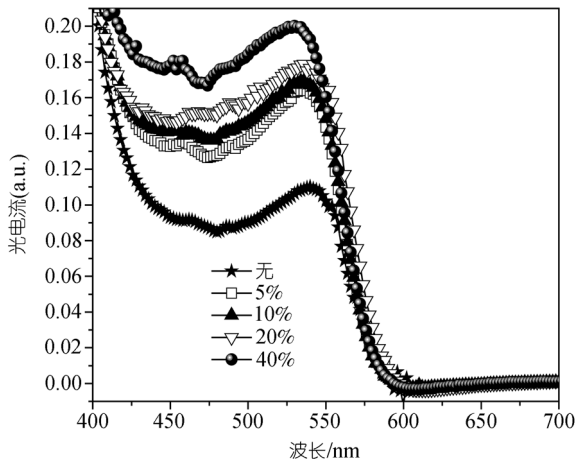


图 7 4 种不同浓度比例(5%, 10%, 20%和 40%)的 TiO₂:MEH-PPV 器件的短路光电流响应谱

的 MEH-PPV 器件的光电流产生效率. 由于 TiO₂ 是一种高电导率的半导体材料, TiO₂ 纳米管的掺入将改善

聚合物器件中两种载流子的传输. 根据 Watt 等人 [8] 的研究, 将纳米管掺入聚合物中可以平衡载流子的传输, 同时改善器件中电子和空穴的迁移率. 掺入 MEH-PPV 中的 TiO₂ 纳米管会在薄膜中形成聚集相, 作为电子施主的 MEH-PPV 和电子受主的 TiO₂ 纳米管聚集相会分别形成空穴和电子的传输路径. 因此载流子传输会得到改善, 从而提高了聚合物器件的光电流响应.

3 结论

本文主要研究了 TiO₂ 纳米管对聚合物器件光伏特性的影响, 虽然 TiO₂ 纳米管的加入没有提高激活层对光的吸收效率, 也没有使混合薄膜的载流子迁移率得到明显的加强, 但是 TiO₂ 纳米管却提供了大量的激子分离界面, 使更多的激子对光电流有贡献. 并且随着 TiO₂ 纳米管浓度在一定范围内增加, 器件的光伏特性, 尤其是转换效率得到了明显的加强.

参考文献

- 1 Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*, 2002, 295: 2425—2427[DOI]
- 2 Ma W, Yang C, Gong X, et al. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1617—1622[DOI]
- 3 Coakley K M, Liu Y, McGehee M D, et al. Infiltrating semiconducting polymers into self-assembled mesoporous titania films for photovoltaic applications. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 301—306[DOI]
- 4 Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J. Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer. *Adv Mater*, 2004, 16: 1009—1013[DOI]
- 5 Jin H, Hou Y B, Meng X G, et al. Photoconductive properties of MEH-PPV/CuS-nanoparticle composites. *Chin Phys Lett*, 2006, 23: 693—697[DOI]
- 6 Greenham N C, Peng X, Alivisatos A P. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. *Phys Rev B*, 1996, 54: 17628—17637[DOI]
- 7 Kymakis E, Amaratunga G A J. Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 112—114[DOI]
- 8 Watt A, Eichmann T, Dunlop H R, et al. Carrier transport in PbS nanocrystal conducting polymer composites. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 253109[DOI]
- 9 Guo T F, Pakhomov G L, Wen T C, et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on polymer-based bulk heterojunction solar cells. *J Appl Phys*, 2006, 45: 1314—1316[DOI]
- 10 Lin Y T, Zeng T W, Lai W Z, et al. Efficient photoinduced charge transfer in TiO₂ nanorod/conjugated polymer hybrid materials. *Nanotechnology*, 2006, 17: 5781—5785[DOI]
- 11 Kang H S, Kim K H, Kim M S. Electrical and optical characteristics of various PPV derivatives (MEH-PPV, Czeh-PPV, OxdEH-PPV). *Curr Appl Phys*, 2001, 1: 443—446[DOI]